

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

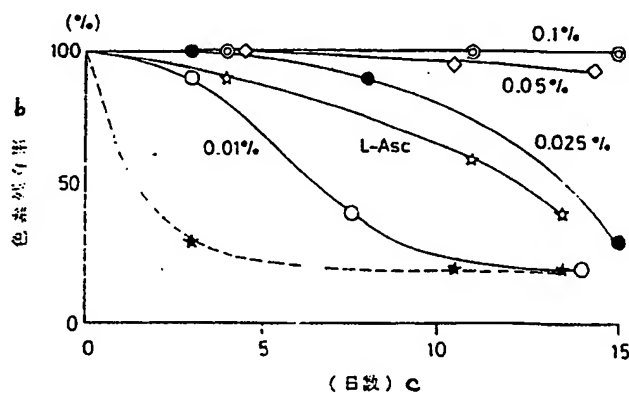
(51) 国際特許分類 5 C09K 15/34		A1	(11) 国際公開番号 WO 92/04420
		(43) 国際公開日 1992年3月19日 (19.03.1992)	
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日 PCT/JP91/00201 1991年2月18日 (18. 02. 91)		(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.	
(30) 優先権データ 特願平 2/228305 1990年8月31日 (31. 08. 90) JP 特願平 2/326826 1990年11月28日 (28. 11. 90) JP 特願平 2/335712 1990年11月30日 (30. 11. 90) JP		添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK & CHEMICALS, INC.) [JP/JP] 〒174 東京都板橋区板下3丁目35番58号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 西橋秀治 (NISHIHASHI, Hideji) [JP/JP] 〒285 千葉県佐倉市大崎台2-23-9 Chiba, (JP) 方波見忠 (KATABAMI, Tadashi) [JP/JP] 〒274 千葉県船橋市前原西7-13-19 Chiba, (JP) 宮川和之 (MIYAGAWA, Kazuyuki) [JP/JP] 〒284 千葉県四街道市旭ヶ丘2-19-19 Chiba, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 志賀正彦 外 (SHIGA, Masatake et al.) 〒104 東京都中央区八重洲2丁目1番5号 東京駅前ビル6階 T o., (JP)			

## (54) Title : ANTIOXIDIZING COMPOSITION AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

- (54) 発明の名称 抗酸化性組成物及びそれを含む組成物
- a ... Fading test of  $\beta$ -carotene
- b ... residual rate of coloring matter
- c ... day
- d ... sunflower seed extract: 0.01 %  
sunflower seed extract: 0.025 %  
sunflower seed extract: 0.05 %  
sunflower seed extract: 0.1 %  
(L-Asc) L-ascorbic acid: 0.1 %

(57) Abstract none

An antioxidizing composition prepared by extracting sunflower seeds or residues of pre ng thereof with water or an aqueous alcohol, and more pa ularly one wherein the aqueous alcohol is methanol and/or ethanol, one wherein the alcohol content of the aqueous alcohol is 90 vol % or less, and one wherein the alcohol content of the aqueous alcohol is 75 vol % or less; another antioxidizing composition prepared by hydrolyzing any of the above compositions and extracting the hydrolyzate with an organic solvent; a compos on containing an oxidizable substance which comprises one member selected from among food and drink, medicines, quasi drugs and feed; and a composition wherein the oxidizable substance is one member selected from among oils, fat, natural coloring matters and vitamins.

a  $\beta$ -カロテンの退色試験

- d
- — ○ ヒマワリ種子抽出物 0.01 %
  - — ● ヒマワリ種子抽出物 0.025 %
  - ◇ — ◇ ヒマワリ種子抽出物 0.05 %
  - △ — △ ヒマワリ種子抽出物 0.1 %
  - ☆ — ☆ (L-Asc) L-アスコルビン酸 0.1 %
  - ★ --- ★ 無添加

# (57) 要約

本願発明は、ヒマワリの種子または、その搾油粕を水もしくは含水アルコールで抽出して得られる抗酸化性組成物に関するものである。本願発明は、特に、含水アルコールがメタノールおよび／またはエタノールであることを特徴とする抗酸化性組成物、含水アルコールのアルコール分が90容量%以下であることを特徴とする抗酸化性組成物、含水アルコールのアルコール分が75容量%以下であることを特徴とする抗酸化性組成物、これらの抗酸化性組成物を加水分解し、有機溶剤で抽出して得られる抗酸化性組成物、被酸化性物質を含む組成物が飲食品、医薬品、医薬部外品、飼料から選ばれた一種であることを特徴とする組成物、あるいは、被酸化性物質が油脂類、天然色素、ビタミン類から選ばれた一種である組成物等を開示するものである。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

+SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソビエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

## 明 細 書

## 抗酸化性組成物及びそれを含む組成物

本発明は、ヒマワリの種子またはその搾油粕を抽出して得られる抗酸化性組成物および当該組成物と被酸化性物質を含む組成物とからなる組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来より、油脂類及び特に不飽和結合を有した有した油脂を含有する飲食品、医薬品、医薬部外品（例えば化粧品等）、飼料などは、保存中に酸敗を受け易く、なんらかの酸化防止剤が使用されている。酸化防止剤としては、合成品である例えばジブチルヒドロキシトルエン（BHT）やブチルヒドロキシアニソール（BHA）が多く使用されてきたが、最近発ガン性の疑いがもたれることよりその使用に再検討がなされている。このような事情から天然物指向が強まりつつあり、天然物由来のトコフェロール類（ビタミンE）の需要が高まっている。一方トコフェロール以外の天然物由来の抗酸化成分としては糖、アミノ酸及びこれらの誘導体、香辛料類など多くの動植物由来の抗酸化物質が知られているが、それらの中で水溶性の抗酸化物質としては、茶葉抽出物（カテキン類）、没食子酸及びアスコルビン酸等であり、最近、米糖より水溶性の抗酸化物質が見出だされている（特開昭62-241985号公報）にすぎない。

又、ヒマワリの種子より抗酸化成分をスクリーニングした報告もなされているが（第18回油化学討論会講演予稿集，p. 74，1979，高木，飯田ら；アグリカルチュラル・バイオロジカル・ケミストリー，47（9），2001～2007，1983，Jong-Ho Leeら）いずれも抽出方法はヘキサン、エチルエーテル、エタノールあるいはクロロホルム・メタノール混液といった有機溶剤を用いたものでありその抽出成分は、活性がないか、あっても非常に弱いものと報告されている。又特開昭57-147582号公報では、ヒマワリ種子及びその搾油粕など植物種子を培養基材とし、それにアスペルギルス属の菌を培養して得られる抗酸化剤の発明が開示されている。

天然色素特にカロテノイド系色素、例えば $\beta$ -カロテン、クロシン（クチナシ色素）、カプサンチン（パプリカ色素）またアントシアニン系色素、例えば赤キャベツ色素や紫トウモロコシ色素などは光あるいは空気中で酸化を受け速やかに退色する。このため従来より退色を防ぐための酸化防止剤として、ビタミンC（L-アスコルビン酸）が主として用いられており、その他ビタミンE（ $\alpha$ -トコフェロール）やルチン等が使用されている。

一方、ビタミン類、特にビタミンC（L-アスコルビン酸）及びその誘導体は従来不安定であり、空気中の酸素や光によって容易に酸化分解を受けることが知られている。特に中性付近では非常に不安定であるため、これまで多くの安定性に優れた

ビタミンC誘導体の開発が試みられているが、安定性、生理作用、安全性、コストなどすべてを満足するものはいまだ開発されていないのが現状である。

最近、糖転移酵素を利用して安定性に優れたアスコルビン酸誘導体であるアスコルビン酸グルコシドが開発されている（フレグランス ジャーナル 1990-5）。

### 図面の簡単な説明

第1図は $\beta$ -カロテンの退色試験を示し、また第2図はスピリリナ青色素の退色試験の結果を示す。

第3図はL-アスコルビン酸分解抑制効果を既知の抗酸化成分と比較したものである。

### 〔発明が解決しようとする課題〕

現在、抗酸化剤として市場に出ているのはトルフェロール等油溶性のものが主流であるが、ここに至り、水産加工品及び畜産加工食品中への利用など用途範囲の拡がり、又退色防止効果の期待などを含め、にわかに水溶性の抗酸化剤の開発が強く望まれるようになった。更に、煮干し用の抗酸化剤として油溶性の、コフェロールなどを使用すると、煮熟液中に浮き上がった魚と共に流れでると言った弊害が現実化している。

また、ビタミンCの酸化防止効果を充分なものとはいえない。天然色素、例えばフィコシアニンブルー（藍藻類の一種である

スピルリナより得られる青色色素)等はむしろＬ－アスコルビン酸の添加で退色がかえって促進されるという結果が得られている。

さらに $\alpha$ -トコフェロールやルチン等は水に溶けにくいことによりその使用に当たっては自ずと制限を受ける。

なお、Ｌ－アスコルビン酸の安全性及び生理作用はこれまで多くの臨床例などを含めた報告があるのに対し、アスコルビン酸誘導体のそれは充分なものとはいえず実用上多大な試験例と年月が必要であると思われる。

本発明の目的は、安全性が高く、Ｌ－アスコルビン酸、トコフェロール等よりも優れた効果を有する水溶性及び油溶性の抗酸化性組成物を提供することである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

このような事情に鑑み、安全性が高く、しかも水溶性及び油溶性の抗酸化性組成物の探索を行った結果、ヒマワリ種子及びひの搾油粕の水あるいは含水アルコール抽出物中に水溶性の抗酸化活性成分が存在すること、更に上記活性成分を加水分解後の有機溶剤抽出物中には油溶性の抗酸化活性成分が存在することを見出し本発明を完成させた。

即ち本発明は、ヒマワリの種子またはその搾油粕を水もしくは含水アルコールで抽出して得られる水溶性の抗酸化性組成物及び当該組成物を加水分解し、有機溶剤で抽出して得られる油溶性抗酸化性組成物並びにこれらの抗酸化性組成物の少なくとも

も1種と被酸化性物質を含む組成物とからなる組成物を提供するものである。

### 〔構成〕

以下本発明を詳しく説明する。

本発明で用いるヒマワリの種子とは、キク科、ヒマワリ属に属するヒマワリ〔和名：日回，漢名：向日葵，学名：ヘリアンサス アニュース（*Helianthus annuus* L.）〕のそう果とよばれるものであり、主にヒマワリ油の原料として、又ペット用の飼料として用いられるものを言う。又、搾油した後の粕は、通常家畜の飼料として用いられているが、これも本発明の適当な原料である。本発明言の検討では、種子の中身よりも種子殻に活性成分が多く含まれている結果がえられている。勿論搾油した後へキサンあるいはその他の溶剤で油脂成分を除いてある原料が本発明においてはより好ましい。本発明により水溶性の抗酸化性組成物を得るには、ヒマワリの種子を粉碎機等で適当な粒子になるように粉碎する。搾油粕等で既に殻が破壊されているものであればそのまま用いても良い。これらに対し、一般に約5倍～20倍量の水または含水アルコールを加えればよい。水で抽出する場合は一般に、50～100℃に加熱するか、オートクレーブ（120℃×1気圧）を用いて行っても良い。また含水アルコールを用いる場合は、90容量%以下のアルコール溶液好ましくは75容量%以下のアルコール溶液とし、抽出温度はアルコール濃度に応じて変えうる。



が、アルコール濃度が20容量%以上とくに30容量%以上の場合は室温～70℃好ましくは50℃前後である。この抽出液を減圧濃縮後乾燥して粉末化するか、ペースト状もしくは含水エタノール溶液として本発明の水溶性の抗酸化性組成物を得ることができる。

一方、油溶性の抗酸化性組成物を得るには、まず上記の抽出液を減圧濃縮し、固形分約5～50重量%好ましくは10～30重量%にした後加水分解するか、乾燥して粉末化した後上記濃度の水溶液として加水分解を行う。

加水分解の方法としては酵素法、酸及びアルカリ法が用いられるが、経済性を考慮すると、酸及びアルカリ法が有利である。

酸及びアルカリ法に用いる酸としては0.1規定～5規定の塩酸および硫酸あるいは0.5規定の～5規定のリン酸が良く、またアルカリとしては0.1規定～5規定の水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムが良い。

また、処理温度および処理時間はいずれも30℃～100℃、10分～300分で加水分解が修理要する条件を任意に設定すれば良い。

抽出過程中に加水分解を行うには上記酸あるいはアルカリを用いて同条件で抽出する。

こうして処理された溶液は室温程度まで冷却後、酸処理したものはそのままあるいは水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムで中和後有機溶剤で油溶性成分を抽出する。アルカリ処理物はただちに中和後酸処理と同様に抽出する。

有機溶剤としては、酢酸エチル、クロロホルム、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどの溶剤が適しているが、上記処理条件での抽出には水不溶性の酢酸エチル、ジエチルエーテル、クロロホルム等がよい。

これら溶剤による抽出物は、減圧濃縮を行った後、乾燥して粉末化するか、ペースト状もしくはエタノール溶液として本発明の油溶性の抗酸化性組成物を得ることができる。

本発明の抗酸化性組成物は被酸化性物質例えば油脂類、天然色素、ビタミン類等へ直接添加するか又は被酸化性物質を含む組成物例えば飲食品、医薬品、医薬部外品（例えば化粧品等）、飼料等に添加して使用され、その場合の添加量は通常0.0005～1重量％であり、好ましくは、0.0025～0.1重量％である。

油脂類としては、例えばラード、ヘッド等の動物油、大豆油、トウモロコシ油等の植物油、イワシ油等の魚油等があげられ、天然色素としてはどのような種類のものでもよいが、例えばカロテノイド系色素、アントシアニン系色素、アントラキノン系色素、カルコン系色素、スピルリナ青系色素があげられ、ビタミン類としては、例えばビタミンC、ビタミンA、ビタミンB<sub>2</sub>等があげられる。

特に本発明の水溶性の抗酸化性組成物は、例えばバター、マーガリン、ドレッシング。マヨネーズ、ショートニングなどのマルジョン系の油脂加工品、ハム、ソーセージなどの畜肉加

工品、魚肉ソーセージ、蒲鉾、竹輪などの水産加工品、また特に煮干し、丸干し、塩干しなどの干物製品の酸化防止、褐変防止、異臭防止、に利用でき、更に、魚肉、畜肉の瓶詰、缶詰、又果実酒、清涼飲料水の酸化防止、退色防止、特にβ-カロテンなどの分解防止に利用できる。

本発明の油溶性の抗酸化性組成物は油脂類そのもの、またはこれを含むした飲食品、医薬品、医薬部外品、飼料等に添加して使用され、その場合の使用量は通常0.0005～1重量%であり、好ましくは0.0025～0.1重量%である。

水系の場合の抗酸化力の測定は、満田ら（栄養と食糧、第19巻、第3号、p. 60）の方法に準じたロダン鉄法により、過酸化価を測定した。活性の比較は、500nmのOD値が0.3をこえるまでの日数を誘導日数として表した。

エマルジョン系の場合の抗酸化力の測定は以下のように行った。即ち、水溶性の抗酸化性組成物は水溶液としてラードに加え、油溶性の抗酸化性組成物はラードに練り混んだ後水を加え、それぞれモノグリセライドを添加してホモジナイザーにてエマルジョン化した。エマルジョンの解裂を防ぐために20℃の恒温機に保持し、過酸化価（pov）を経時的に測定した。尚povの測定は、「食品分析ハンドブック」p. 155（建社 昭52年11月20日発行）に記載されているレー法の改良法に準じて行った。

〔発明の効果〕

本発明の抗酸化性組成物は、天然物であるヒマワリの種子より得られるものであり、安全性が高く、その組成物は極めて優れた抗酸化活性を有している。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例及び試験例等により具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

##### 実施例 1

ヒマワリの種子 400 g をコーヒーマルで粉碎後、これに水道水 2 l を加え、オートクレーブ (120℃) を 30 分間行った。ブフナーにて濾過後、残渣に更に水道水 2 l を加えて再度オートクレーブを 30 分間行った。ブフナーにて濾過後、得られた抽出液は先の抽出液と合わせ、エバポレーターにて減圧濃縮を行った。約 200 ml まで濃縮後、凍結乾燥を行い 3.86 g の水溶性の抗酸化性組成物を得た。

##### 実施例

ヒマワリの種子 420 g をコーヒーマルにて粉碎し、これに 50% の含水メタノール 2 l を加え、50℃ に加温しながら 5 時間抽出し、ブフナーにて濾過後抽出液をエバポレーターにて減圧濃縮し、約 200 ml まで濃縮後、凍結乾燥を行った。その結果、23.2 g の水溶性の抗酸化性組成物を得た。

##### 実施例 3

マワリ種子 400 g をコーヒーマルでて粉碎し、これに 50% 含水エタノール 2 l を加え、室温にて 3 日間抽出後、ブフ

ナーで濾過した。得られた抽出液をエバポレーターにて約 100 ml まで減圧濃縮後、凍結乾燥を行い、10.2 g の水溶性の抗酸化性組成物を得た。

#### 実施例 4

ヒマワリの種子の搾油粕 332 g に 50% 含水メタノール 2 l を加え、室温で 1 昼夜浸漬後、50℃ に加温して 3 時間抽出した。得られた抽出液をブフナーにて濾過後、エバポレーターで約 100 ml まで濃縮後、凍結乾燥を行った。その結果、16.1 g の水溶性抗酸化性組成物を得た。

#### 試験例 1 水系における抗酸化能試験

25 ml 容褐色スクリー管に、99.5% エタノールで 2.51% にしたリノール酸の 1.026 ml、2 ml の 0.05 M リン酸バッファー (pH 7.0) 添加し、これに実施例 1 ~ 4 で得られた水溶性の抗酸化性組成物を試験溶液に対し、10 ~ 100 ppm になるように添加した後、水を加えて全量を 5 ml とした。又、比較として、dl- $\alpha$ -トコフェロール (和光純薬工業社製試薬)、(+)-カテキン、クエルセチン 2 水塩 (いずれも Carls Roth 社製試薬) を同様に添加した。このスクリー管を暗条件で 50℃ に維持した。

次いで経時的にこの組成溶液の 0.1 ml をサンプリングし、75% エタノールの 4.8 ml で希釈した。これに 30% のチオシアン酸アンモニウム水溶液 0.05 ml と 3.5% 塩酸中の塩化第 1 鉄 0.05 ml を添加して正確に 3 分後、500 nm の吸光度を測定した。本法におけるリノール酸の酸敗が 0.

2. 値 0.3 以上から始まることを一つの目安とし、それに達するまでの日数を誘導期間として抗酸化活性を比較した。

試験結果を表 - 1 に示した。この結果、実施例 1 ~ 4 で得られたいずれの水溶性の抗酸化性組成物もトコフェロールやその他の天然抗酸化成分に比べて高い活性を有していることが示された。

表 - 1

抗 酸 化 剤	誘 導 日 数		
	添 加 量	10ppm	500ppm 100ppm
1. 実施例 1 の抗酸化性組成物		6日	10日 20日<
2. 実施例 2 の抗酸化性組成物		12日	20日< 20日<
3. 実施例 3 の抗酸化性組成物		10日	20日< 20日<
4. 実施例 4 の抗酸化性組成物		15日	20日< 20日<
比 較			
6. dl- $\alpha$ -トコフェロール			3日 2日
7. (-) カテキン		4日	3日 4日
8. クエルセチン 2 水塩		2日	4日 8日
無 添 加		1.5日	

#### 試験例 2 エマ ジョン系における抗酸化能試験

ラード 90g、水 10g、モノグリセリド 0.5g の基質組成において、実施例 2 で得られた本発明の抗酸化性組成物 0.

0.5 g 及び 0.1 g は水に溶解して、又比較として、ミックストコフェロール（エーザイ社製）0.03 g はラードに練り混んだ後各々これら組成物をホモジナイザーで約 20 秒間攪拌した。得られたエマルジョンは 20℃ の恒温機に維持し、経時的にその 1 g をサンプリングして常法により p o v の測定を行った。結果を表 - 2 に示した。この結果、本発明による抗酸化性組成物が優れていることは明白である。

表 - 2

供試品名 試験項目	無添加	本 発 明 品			M-Toc.
		0.05%	0.1%	0.03%	
0 週 目	2.3	2.1	2.2	2.0	
2 週 目	3.9	2.8	2.5	3.3	
5 週 目	7.1	3.8	2.8	4.4	
8 週 目	59.3	5.5	3.2	6.4	

表中 M-Toc. はミックストコフェロールの略

### 実施例 5

ヒマワリ種子 500 g をコーヒーマルで粉碎し、これに水道水 3500 ml を加えて 80～85℃ で 5 時間抽出した。プフナーにて濾過後、エバポレーターで濃縮し、その後、凍結乾燥を行った。得られた水溶性の抗酸化性組成物は 43 g であった。

### 試験例 3 β-カロテン系色素の退色防止効果

水溶性 $\beta$ -カロテン末（1.5%）〔三共（株）製〕の0.025%溶液を作成し、それに実施例3で得られた本発明水溶性の抗酸化性組成物を0.01%、0.025%、0.05%、0.1%となるように添加した。また比較としてL-アスコルビン酸を0.1%添加したものを作成した。それぞれの100ml入った透明ガラス容器を3000ルクスの蛍光下で15日間保存し、退色試験を行った。第1図に示したように無添加のものは3日間で完全に退色したが、0.01%添加したもので約20%の退色にすぎなかった。またL-アスコルビン酸0.1%添加したものは13日目で50%退色したが、0.05%以上添加したものは15日を過ぎても10%以下の退色にすぎなかった。

---

#### 試験例4 スピルリナ青系色素の退色防止効果

フィコシアニンブルーA〔大日本インキ化学工業製〕の0.1%溶液に代えた以外は試験例3と全く同様の方法で試料を添加し、保存した。結果は第2図に示した。無添加のものは6日間で約5%退色したが、0.025%の添加で約20%の退色に抑えられていた。この効果は添加濃度を増してもさほど変わらなかった。一方、L-アスコルビン酸の添加は沈澱を伴い速やかに退色した。

#### 実施例6

ヒマワリ搾油粕500gに50%含水エタノール3000mlを加え50℃で5時間抽出した。ブフナー濾過後、エバポレーターで濃縮し、その後、凍結乾燥を行って5.5gの水溶性の



抗酸化性組成物を得た。

試験例 4 定塩紅鮭におけるカロテン系色素の退色防止効果

定塩紅鮭は凍結紅鮭の切り身を解凍し、10%の食塩水に約8時間浸漬し、水切りして、保存することにより、製造した。

これに実施例6で得られた水溶性の抗酸化性組成物0.03%、0.1%、0.2%添加して冷蔵で保存した。

その結果、保存2日目で血合いの部分が、無添加区では白っぽく、保存6日間で0.1%、0.2%添加区は無添加の切り身に比べて、赤みが強かった。

保存8日間の切り身より、アセトン抽出を行い総カロテノイド量を測定した。下表に示したように、総カロテノイド量は本発明の退色防止剤の添加量に応じて増大しており、カロテノイド類の分解に効果があることが示された。

表 - 3

試 験 区	総カロテノイド量 (mg/100g)
無添加区	1.03
0.03%添加区	1.28
0.1% 添加区	1.35
0.2% 添加区	1.54
保存前	1.61

実施例 7

ヒマワリ種子 500 g をコーヒーマルで粉碎し、これに水道水 5000 ml を加えて 80～85℃で3時間抽出した。ブッファ－にて濾過後、エバポレーターで濃縮し、再度沈澱物を冷却遠心分離機にて遠沈（5000 G × 10 分）し、その後凍結乾燥を行った。得られた水溶性の抗酸化性組成物は 32 g であった。

#### 試験例 5

Ｌ－アスコルビン酸の 0.1 重量％溶液（0.1 M 酢酸緩衝液、pH 5.3）の 100 ml を作成し、これに実施例 7 で得られた水溶性の抗酸化性組成物を 0 ppm、20 ppm、100 ppm になるように添加した。これを透明カラス管に入れて室内に放置し、経時的にＬ－アスコルビン酸量を定量した。結果を表 4 に示した。なお数値はもとのＬ－アスコルビン酸量に対する残存量（％）として表した。

表 - 4

項 目 本 発 明 品	Ｌ－アスコルビン酸残存量％		
	調 製 時	1 日 後	3 日 後
0 p p m	1 0 0	5 2	1 4
2 0 p p m	1 0 0	9 5	7 4
1 0 0 p p m	1 0 0	1 0 0	8 5

表 4 の結果より、本発明品は 20 ppm の添加量でＬ－アス

コルビン酸の分解を抑える効果が示された。

#### 比較例 1 既知抗酸化成分との比較

本発明品によるL-アスコルビン酸の安定化効果を他の抗酸化成分と比較した。既知の抗酸化成分であるルチン、エピカテキン、カテキンとの比較では、第3図に示したようにpH 5.3の緩衝液中100ppmの添加濃度で、比較したいずれの抗酸化成分もほとんど効果が認められなかった。

#### 実施例 8

ヒマワリ種子400gをコーヒーマイルで粉碎し、これに水道水4000mlを加えて80～85℃で3時間抽出した。ブフナーにて濾過後、エバポレーターで200ml（固形分として17%）まで濃縮した。これに濃縮塩20mlを添加して90℃で1時間加水分解を行った。その後、水中にて冷却し、酢酸エチル100mlで3回抽出した。酢酸エチル相を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、溶剤を留去して黄褐色の本発明油溶性の抗酸化性組成物4.8gを得た。

#### 実施例 9

ヒマワリ種子殻500gに70%含水エタノール5000mlを加えて50℃で5時間抽出した。ブフナー濾過後、抽出液をエバポレーターで濃縮し、その後、凍結乾燥を行って32.5gの水溶性抗酸化剤を得た。この15gに0.5規定の硫酸150mlを加え、90℃で30分間処理して加水分解を行った。冷却後、100mlのジエチルエーテルで3回抽出し、以後実施例8と同様な過程を得て油溶性

の抗酸化性組成物 2.2 g を得た。

試験例 6 ラードによる抗酸化試験

20 ml 容褐色スクリー管に抗酸化剤無添加ラード 10 g を入れ、これに実施例 8 得られた本発明抗酸化性組成物のエタノール溶液を 100 ppm になるように添加した。これを 180 °C で 15 分間処理した後、50 °C 恒温機中に保存し、過酸化物価を経日的に測定した。また比較として DL- $\alpha$ -トコフェロール（以下 Toc. と略す）200 ppm を添加した場合について測定した。表 5 に示したように、本発明抗酸化性組成物が、ラードに対して優れた抗酸化作用を示した。一方、加水分解前の抗酸化成分はこの系ではほとんど効果を示さなかった。

なお、過酸化物価（P E R O X I D E V A L U E、以下 P O V という）の測定は、「食品分析ハンドブック」（健ぱく社 昭 5 2 年 1 1 月 2 0 日発行）155 頁に記載されているレー法の改良法に準じて行った。

表 - 5

供試品 添加量	P O V ( m e q / k g )		
	6 日 目	12 日 目	16 日 目
本 発 明 品 1 0 0 p p m	1 1 . 8	7 . 8	1 0 . 6
T o c . 2 0 0 p p m	1 6 . 4	2 1 . 8	3 6 . 4
加 水 分 解 前 品 1 0 0 p p m	2 9 . 8	4 5 . 4	7 2 . 8
無 添 加	3 3 . 8	5 0 . 4	9 2 . 6

## 応用例 1

下記配合のスキンローションを調製した。

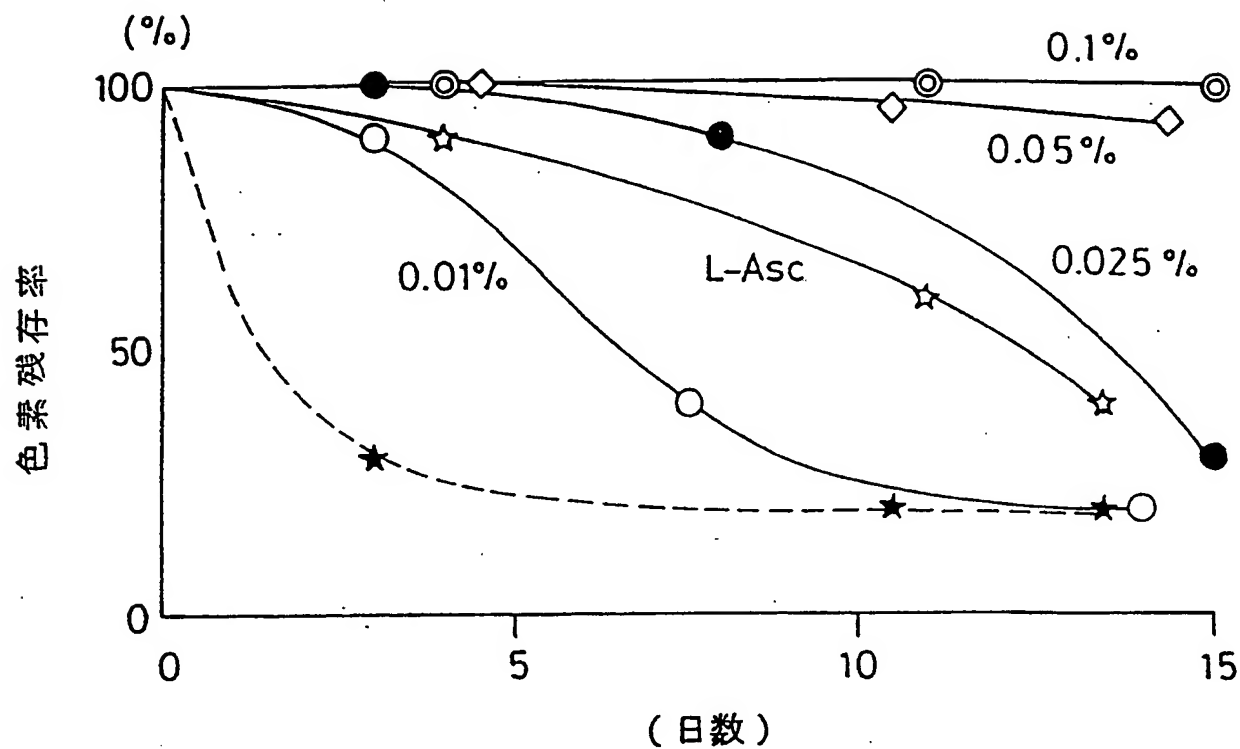
配 合	重 量 ( % )
リーブ油	1 5 . 0
リスチン酸イソプロピル	5 . 0
リオキシエチレンノニルエニールエーテル	0 . 5
ロピレングリコール	3 . 0
リセリン	5 . 0
チルパラベン	0 . 1
タノール	7 . 0
実施例 9 の本発明品	0 . 0 2
精製水	総量を 1 0 0 とする残量

4 0 ℃で 4 カ月保存したサンプルは異臭もなく試作直後とほとんど変化がなかったのに対し、本発明抗酸化剤無添加のサンプルは変色及び異臭が感じられた。

## 特許請求の範囲

1. ヒマワリの種子または、その搾油粕を水もしくは含水アルコールで抽出して得られる抗酸化性組成物。
2. 含水アルコールのアルコールがメタノールおよび／またはエタノールであることを特徴とする請求項1記載の抗酸化性組成物。
3. 含水アルコールのアルコール分が90容量%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の抗酸化性組成物。
4. 含水アルコールのアルコール分が75容量%以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の抗酸化性組成物。
5. 請求項1記載の抗酸化性組成物を加水分解し、有機溶剤で抽出して得られる抗酸化性組成物。
6. 請求項1記載の抗酸化性組成物、請求項5記載の抗酸化性組成物のうち少なくとも一種と被酸化性物質又は該物質を含む組成物とからなる組成物。
7. 被酸化性物質を含む組成物が飲食品、医薬品、医薬部外品、飼料から選ばれた一種であることを特徴とする請求項6記載の組成物。
8. 被酸化性物質が油脂類、天然色素、ビタミン類から選ばれた一種である請求項6又は7記載の組成物。

1/3

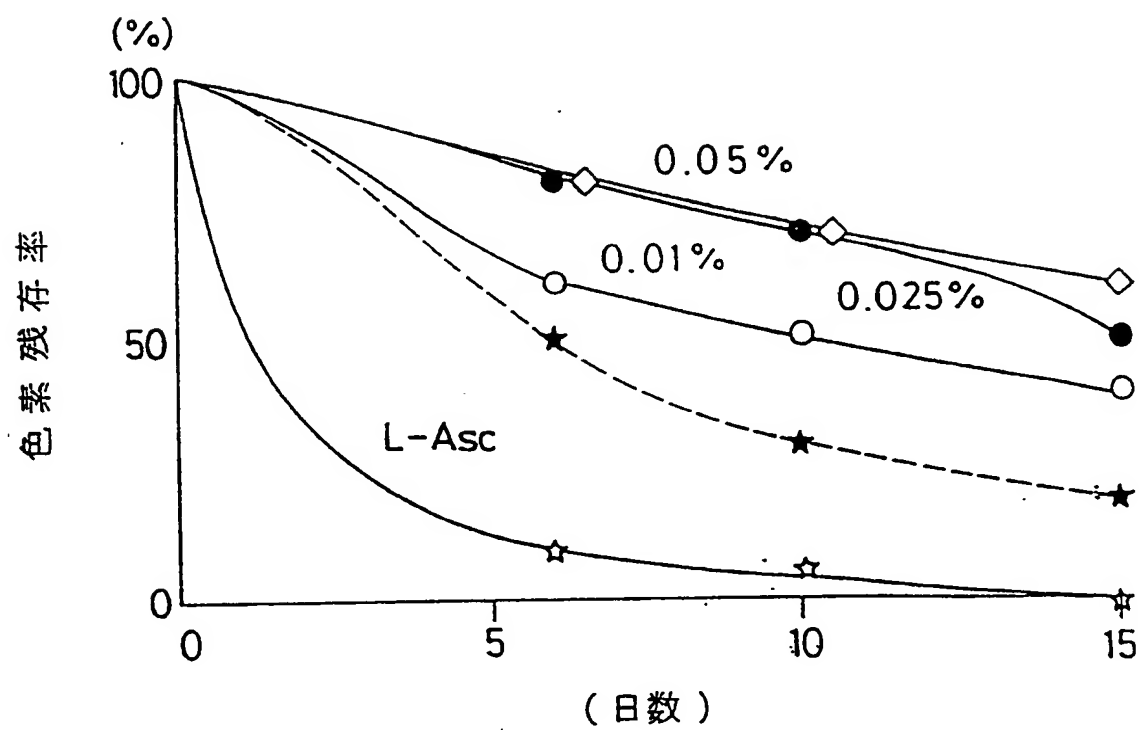
第1図  $\beta$ -カロテンの退色試験

- — ○ ヒマワリ種子抽出物 0.01%
- — ● ヒマワリ種子抽出物 0.025%
- ◇ — ◇ ヒマワリ種子抽出物 0.05%
- ◎ — ◎ ヒマワリ種子抽出物 0.1%
- ☆ — ☆ (L-Asc) L-アスコルビン酸 0.1%
- ★ --- ★ 無添加

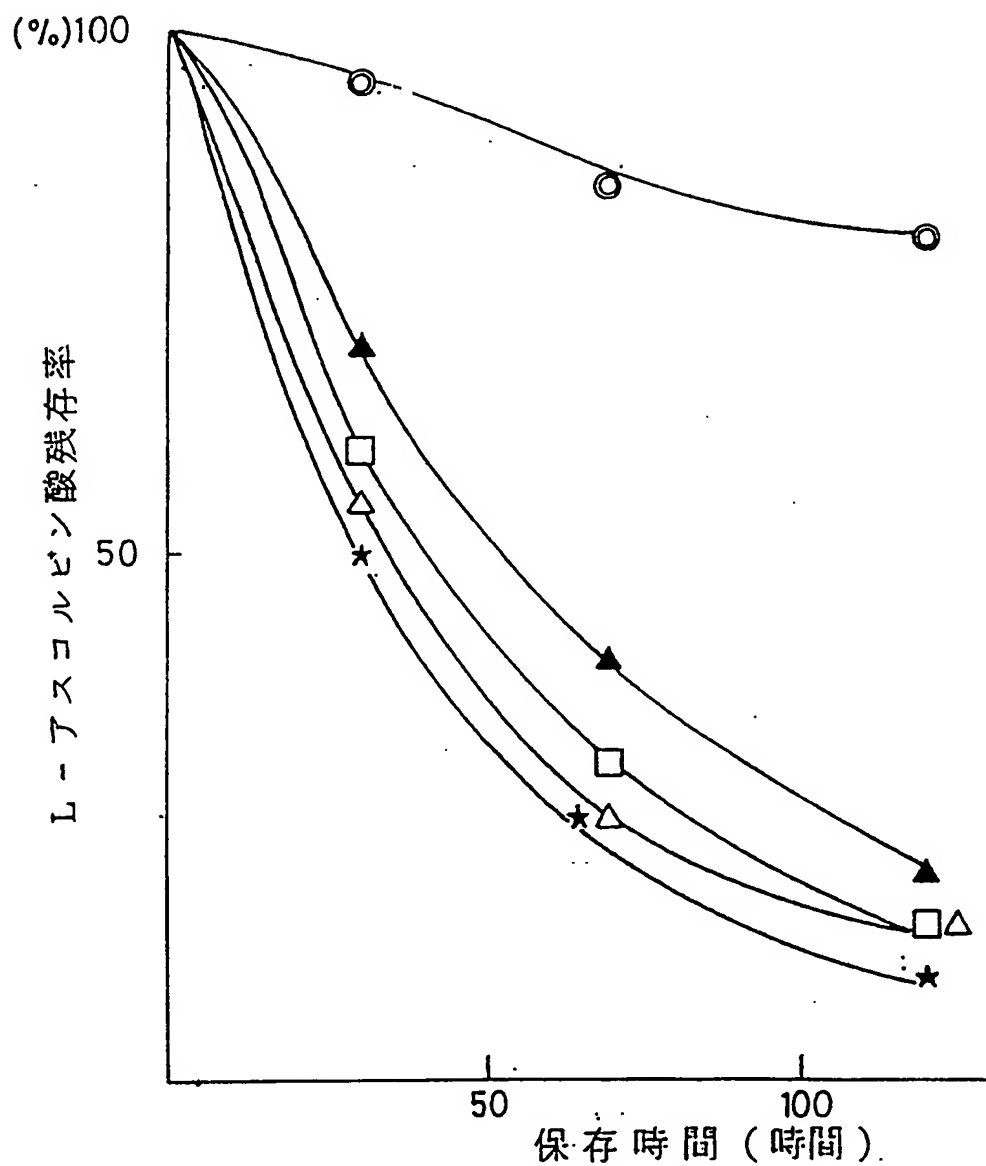


2/3

## 第 2 図 スピルリナ青色素(フィコシアニンブルー)の退色試験



第3図 既知抗酸化成分との活性比較



○-○ 実施例1による本発明品 0.01%

▲-▲ ルチン //

□-□ エピカテキン //

△-△ カテキン //

★-★ 無添加

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00201

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int. Cl<sup>5</sup> C09K15/34</div>		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
<div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em;">IPC C09K15/34, A23L3/3472</div>		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	JP, A, 57-147582 (Higashimaru Shoyu K.K.), September 11, 1982 (11. 09. 82), Claims 1 to 3, lines 2 to 14, lower right column, page 2, line 9, lower left column to line 14, lower right column, page 3 (Family: none)	1-8
A	JP, A, 2-4899 (Société des Produits Nestle S.A.), January 9, 1990 (09. 01. 90), Line 8, upper left column to line 1, upper right column, page 2 & EP, A, 326829	1-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em;">May 13, 1991 (13. 05. 91)</div>		Date of Mailing of this International Search Report <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em;">May 27, 1991 (27. 05. 91)</div>
International Searching Authority <div style="font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Japanese Patent Office</div>		Signature of Authorized Officer

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/00201

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. <sup>4</sup> C 09 K 15 / 34		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C 09 K 15 / 34. A 23 L 3 / 34 7 2	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 57-147582 (ヒガシマル醤油株式会社), 11. 9月. 1982 (11. 09. 82), 特許請求の範囲第1-3項, 第2頁右下欄第2-14行, 第3頁左下欄第9行-同頁右下欄第14行 (ファミリーなし)	1-8
A	JP, A, 2-4899 (ソシエテ デ プロデュイ ネッスル ソシエテ アノニム), 9. 1月. 1990 (09. 01. 90), 第2頁左上欄8行-同頁右上欄第1行 & EP, A, 326829	1-8
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 13. 05. 91	国際調査報告の発送日 27.05.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 平 山 孝 二 ㊟	4H 7043